



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10319597 A**(43) Date of publication of application: **04 . 12 . 98**

(51) Int. Cl.

G03F 7/075
C08F 2/48
C08F290/14
C08L 83/04
G03F 7/004
G03F 7/028
H01L 21/312

(21) Application number: **09133602**(22) Date of filing: **23 . 05 . 97**(71) Applicant: **MITSUBISHI ELECTRIC CORP**

(72) Inventor: **YASUDA NAOKI**
YAMAMOTO SHIGEYUKI
ADACHI HIROSHI

(54) **PHOTOSENSITIVE SILICONE LADDER POLYMER
 COMPOSITION AND METHOD FOR
 TRANSFERRING PATTERN TO THIS
 COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE
 USING THIS COMPOSITION**

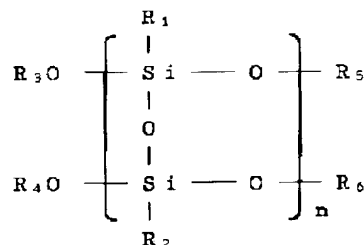
possible to be microfabricated by direct light.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable microfabrication by direct light by incorporating the specified silicone ladder polymer and a photosensitive cross-linking agent or a photopolymerization initiator.

SOLUTION: The photosensitive silicone ladder polymer composition comprises the cross-linking agent or a photopolymerization initiator, and the silicone ladder polymer represented by the formula in which each of R_1 and R_2 is, independently, an H atom or an aryl or alkyl or functional group having an unsaturated bond; each of R_3 - R_6 is, independently, an H atom or an aryl or alkyl or trialkylsilyl or functional group having an unsaturated bond; some of R_1 - R_6 is an amount of $\cong 1$ weight% of them is a photosensitive functional group; and (n) is a natural number. This photosensitive silicone ladder polymer composition comprises this ladder polymer and the photosensitive cross-linking agent or the photopolymerization initiator, and therefore, it is insolubilized in solvents and made



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-319597

(43)公開日 平成10年(1998)12月4日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/075

5 1 1

G 0 3 F 7/075

5 1 1

C 0 8 F 2/48

C 0 8 F 2/48

290/14

290/14

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

G 0 3 F 7/004

5 0 3

G 0 3 F 7/004

5 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-133602

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

(22)出願日

平成9年(1997)5月23日

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 保田 直紀

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 山本 茂之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 足達 廣士

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

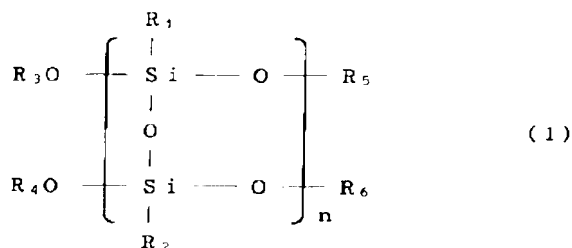
(54)【発明の名称】 感光性シリコンラダー系樹脂組成物、この樹脂組成物にパターンを転写するパターン転写方法
および上記樹脂組成物を用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】 直接光で微細加工可能な感光性シリコンラダー系樹脂組成物を得る。

【解決手段】 感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、下記一般式(1)

【化1】



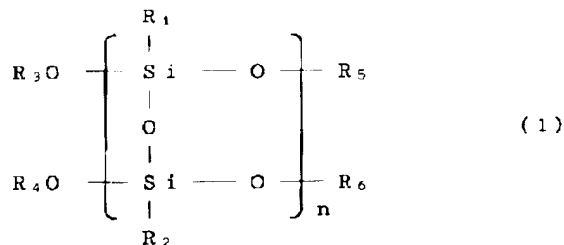
(式中、R₁およびR₂はアリール基、水素原子、脂肪族アルキル基または不飽和結合を有する官能基であり、同種でも異種でもよい。R₃、R₄、R₅およびR₆は水素原子、アリール基、脂肪族アルキル基、トリアルキルシリル基または不飽和結合を有する官能基であり、同種でも異種でもよい。ただし、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆のうち1重量%以上は感光性を有する官能基で、

nは自然数である。)で表されるシリコンラダー系樹脂と、感光性架橋剤または光重合開始剤を含有するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】



(式中、 R_1 および R_2 はアリール基、水素原子、脂肪族アルキル基または不飽和結合を有する官能基であり、同種でも異種でもよい。 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は水素原子、アリール基、脂肪族アルキル基、トリアルキルシリル基または不飽和結合を有する官能基であり、同種でも異種でもよい。ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 のうち1重量%以上は感光性を有する官能基で、 n は自然数である。)で表されるシリコンラダー系樹脂並びに感光性架橋剤もしくは光重合開始剤を含有した感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項2】 不飽和結合を有する官能基が、アルケニル基、アルキルアクリロイル基、アルキルメタクリロイル基またはスチリル基であることを特徴とする請求項1に記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項3】 感光性架橋剤もしくは光重合開始剤をシリコンラダー系樹脂に対し0.01~20重量%含有したことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項4】 光増感剤または光開始剤を含有したことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項5】 光増感剤または光開始剤をシリコンラダー系樹脂に対し0.01~10重量%含有したことを特徴とする請求項4に記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項6】 重合禁止剤を含有したことを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項7】 重合禁止剤をシリコンラダー系樹脂に対し10ppm~5重量%含有したことを特徴とする請求項6に記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項8】 シランカップリング剤を含有したことを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項9】 シランカップリング剤をシリコンラダー系樹脂に対し10ppm~10重量%含有したことを特徴とする請求項8に記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項10】 光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーを含有したことを特徴とする請求項1ないし請求

項9のいずれかに記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項11】 光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーをシリコンラダー系樹脂に対し10ppm~100重量%含有したことを特徴とする請求項10に記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物。

【請求項12】 基板に、請求項1ないし請求項11のいずれかに記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物を含有した樹脂組成物膜を形成する工程、感光性架橋剤、光重合開始剤、光増感剤、光開始剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの分解温度より5℃以上低温で加熱乾燥する工程、フォトマスクを用いて露光する工程および上記樹脂組成物膜を現像する工程を施すパターン転写方法。

【請求項13】 シランカップリング処理された基板を用いることを特徴とする請求項12に記載のパターン転写方法。

【請求項14】 露光を不活性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項12または請求項13に記載のパターン転写方法。

【請求項15】 露光後、感光性架橋剤、光重合開始剤、光増感剤、光開始剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの分解温度より5℃以上低温で加熱する工程を施すことを特徴とする請求項12ないし請求項14のいずれかに記載のパターン転写方法。

【請求項16】 現像は、樹脂組成物膜にエッチングおよびリンスを複数回交互に施すことにより行うことを特徴とする請求項12ないし請求項15のいずれかに記載のパターン転写方法。

【請求項17】 半導体基板と、この半導体基板に設けた請求項1ないし請求項11のいずれかに記載の感光性シリコンラダー系樹脂組成物からなる樹脂組成物膜とを備えた半導体装置。

【請求項18】 樹脂組成物膜が絶縁膜であり、層間膜、応力緩衝膜、パッシベーション膜または表面保護膜となることを特徴とする請求項17に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性シリコンラダー系樹脂組成物、この樹脂組成物にパターンを転写するパターン転写方法および上記樹脂組成物を用いた半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体装置における固体素子のパッシベーション層、応力緩衝膜または層間膜などとして用いられる絶縁膜として、シリコンラダー系樹脂やポリイミド樹脂等熱硬化性樹脂の高分子材料の開発が検討

されている。これらの材料は、無機材料と比較して残留応力が小さく、平滑性が良好でしかも純度が高いなどの点で優れており、一部半導体素子の製造に実用化されてきている。上記高分子材料はダイボンディングなどの作業工程上では優れた耐熱性を保持することが要求され、通常450℃以上の耐熱性を有する必要がある。上記シリコンラダー系樹脂を固体素子のパッシベーション層、応力緩衝膜または層間絶縁層として使用する場合には、特開平2-222537号公報に示されているように、上下の導体層の通風部や外部リード線との接続のためのスルーホール孔などの微細加工を施す必要があり、フォトレジストをマスクとして使用したシリコンラダー系樹脂の化学エッチング処理により行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記微細加工におけるシリコンラダー系樹脂のパターン加工には、フォトレジストの塗布、露光、現像や剥離といった工程が必要とされ、プロセス自体が非常に煩雑なものとなるという課題があった。

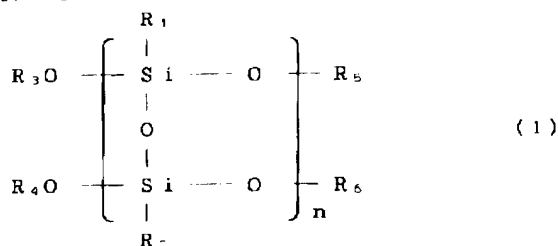
【0004】本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、直接光で微細加工可能な感光性シリコンラダー系樹脂組成物を得ることを目的とする。また、短時間にしかも安定にパターン転写が可能なパターン転写方法および容易に製造される半導体装置を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、下記一般式(1)

【0006】

【化2】



【0007】(式中、R₁およびR₂はアリール基、水素原子、脂肪族アルキル基または不飽和結合を有する官能基であり、同種でも異種でもよい。R₃、R₄、R₅およびR₆は水素原子、アリール基、脂肪族アルキル基、トリアルキルシリル基または不飽和結合を有する官能基であり、同種でも異種でもよい。ただし、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆のうち1重量%以上は感光性を有する官能基で、nは自然数である。)で表されるシリコンラダー系樹脂並びに感光性架橋剤もしくは光重合開始剤を含有したものである。

【0008】本発明に係る第2の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第1の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、シリコンラダー系樹脂の不飽

和結合を有する官能基が、アルケニル基、アルキルアクリロイル基、アルキルメタクリロイル基またはスチリル基のものである。

【0009】本発明に係る第3の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第1または第2の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、感光性架橋剤もしくは光重合開始剤をシリコンラダー系樹脂に対し0.01~20重量%含有したものである。

【0010】本発明に係る第4の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第1ないし第3のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、光増感剤または光開始助剤を含有したものである。

【0011】本発明に係る第5の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第1ないし第4のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、光増感剤または光開始助剤をシリコンラダー系樹脂に対し0.01~10重量%含有したものである。

【0012】本発明に係る第6の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第1ないし第5のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、重合禁止剤を含有したものである。

【0013】本発明に係る第7の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第6の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、重合禁止剤をシリコンラダー系樹脂に対し10ppm~5重量%含有したものである。

【0014】本発明に係る第8の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第1ないし第7のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、シランカップリング剤を含有したものである。

【0015】本発明に係る第9の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第8の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、シランカップリング剤をシリコンラダー系樹脂に対し10ppm~10重量%含有したものである。

【0016】本発明に係る第10の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第1ないし第9のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーを含有したものである。

【0017】本発明に係る第11の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は、上記第10の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーをシリコンラダー系樹脂に対し10ppm~100重量%含有したものである。

【0018】本発明に係る第1のパターン転写方法は、基板に、上記第1ないし第11のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物を含有した樹脂組成物膜を形成する工程、感光性架橋剤、光重合開始剤、光増感剤、光開始助剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの分解温度より

5℃以上低温で加熱乾燥する工程、フォトマスクを用いて露光する工程および上記樹脂組成物膜を現像する工程を施す方法である。

【0019】本発明に係る第2のパターン転写方法は、上記第1のパターン転写方法において、シランカップリング処理された基板を用いる方法である。

【0020】本発明に係る第3のパターン転写方法は、上記第1または第2のパターン転写方法において、露光を不活性雰囲気中で行う方法である。

【0021】本発明に係る第4のパターン転写方法は、上記第1ないし第3のいずれかのパターン転写方法において、露光後、感光性架橋剤、光重合開始剤、光増感剤、光開始助剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの分解温度より5℃以上低温で加熱する工程を施す方法である。

【0022】本発明に係る第5のパターン転写方法は、上記第1ないし第4のいずれかのパターン転写方法において、現像は、樹脂組成物膜にエッチングおよびリンスを交互に複数回施すことにより行う方法である。

【0023】本発明に係る第1の半導体装置は、半導体基板上に上記第1ないし第11のいずれかの感光性シリコーンラダー系樹脂組成物からなる樹脂組成物膜を設けたものである。

【0024】本発明に係る第2の半導体装置は、上記第1の半導体装置の樹脂組成物膜が絶縁膜であり、応力緩衝膜、パッシベーション膜または表面保護膜として使用されているものである。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の感光性シリコーンラダー系樹脂組成物は上記一般式(1)で表されるシリコーンラダー系樹脂に、感光剤となる感光性架橋剤もしくは光重合開始剤を含有したものであり、光または放射線により溶剤不溶となるので直接光による加工が可能となる。

【0026】なお、上記一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 のうち1重量%以上は感光性を有する官能基である。1重量%未満であると本発明のシリコーンラダー系樹脂組成物の光または放射線に対する感光性が不十分となる。また、不飽和結合を有する官能基としては、感度特性を向上させるためにはアルケニル基、アルキルアクリロイル基、アルキルメタクリロイル基またはスチリル基であるのが好ましいが、これらに限定されるものではない。これらの不飽和結合を有する官能基は単独で導入してもよく、2種以上混合して導入してもよい。なお、上記シリコーンラダー系樹脂は公知の樹脂であり、例えば特開平03-207719号公報に記載された製造方法により得ることができる。

【0027】また、上記感光剤となる感光性架橋剤もしくは光重合開始剤は、上記シリコーンラダー系樹脂に対し0.01~20重量%添加するが、0.01重量%未満の場合は感度が低く、20重量%を超えると耐熱性や

保存安定性に劣るので好ましくない。

【0028】上記感光性架橋剤は、芳香族アジド化合物、芳香族ジアジド化合物、イミノキノンジアジド化合物、芳香族アゾ化合物や有機ハロゲン化合物などの光照射によりラジカル活性種を生成する感光性化合物である。例えば、アジトピレン、p-アジトベンズアルデヒド、p-アジトアセトフェノン、p-アジトベンゾイックアジド、p-アジトベンザルアセトン、p-アジトベンザルアセトフェノン、p-アジト- α -シアノン、ナミックアジド、4-スルフォニルアジトベンゾイックアジド、3-スルフォニルアジトベンゾイックアジド、2,6-ジ(4'-アジトベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ジ(4'-アジトベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジ(4'-アジトベンザル)-4-エチルシクロヘキサノン、2,6-ジ(p-アジトベンザル)-4-tert.アミルシクロヘキサノン、1,3-ジ(4'-アジトベンザル)-2-プロパノン、1,3-ジ(4'-アジトシナミリジン)-2-プロパノン、4,4'-ジアジドカルコン-2-[n,n'-ジ(2-エトキシエチル)スルフォニアミド、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジ[n,n'-ジ(2-エトキシエチル)スルフォニアミド、1,3-ジ(4'-アジトベンザル)-2-プロパノン-2'-スルフォニックアジド、2,6-ジ(4'-アジトベンザル)スルフォニックアジド)シクロヘキサノン、2,6-ジ(4'-アジトベンザル)スルフォニックアジド)メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジトベンザルアセトン、4,4'-ジアジドスチルベン、4,4'-ジアジドカルコン、4,4'-ジアジドアクリン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、1,4-イミノキノンジアジド(4)-2-スルフォニアミド、1,4-イミノキノンジアジド(4)-2-スルフォニックアジドエステル、4-フェニルアミノフェニル-4'-アゾトリルスルフォン、テトラゾ(シジアゾ)ニウム塩、3,4-ジアゾ-n-エチル-n'- β -フェノキシエチルアニリン、4,4'-ジアゾ-n'-フェニルモルフォリン、p-ジアゾジフェニルアミン、2,4-ジアゾ-n'-メチル-n'-フェネチルアニリン、3,4-ジアゾ-n'-エチル-n'- β -ヒドロキシエチルアニリン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミンアミン塩、4-ジアゾ-3'-メトキシジフェニルアミンアミン、トリプロムアセトフェノン、6-ニトロベンズアルデヒド、2-ニトロ-5-ヒドロキシベンズアルデヒド、ジフェニルニトロ、チオキサントン、ベンゾフェノチアレン、ベンゾフェノキサレン、1-メチル-3-ジアゾオキニントール、ジアゾシクロペンタジエンジフェニルスルホンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらは単独でも、2種以上混合して用いてもよい。

【0029】上記光重合開始剤は、カルボニル化合物、

ジカルボニル化合物、アセトフェノン、ベンゾインエーテル、アシルフォスフィンオキシド、チオキサンソン、アミノカルボニル化合物、含窒素化合物などである。例えば、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、1, 2-ナフトキノ、ベンジル、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、9, 10-フェナントレンキノ、メチル- α -チオソベンゼンアセテート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソペンチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、メチル4- (ジメチルアミノ) ベンゾエート、エチル4- (ジメチルアミノ) ベンゾエート、2- (ジメチルアミノ) エチルベンゾエート、チオキサンソン、2-クロルチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2, 4-ジメチルチオキサンソン、2, 4-ジクロルチオキサンソン、イソピロピルチオキサンソン、2, 4-ジエチルチオキサンソン、2, 4-ジイソプロピルチオキサンソン、4, 4'-ジジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジジエチルアミノベンゾフェノン、9-フェニルアクリジン、2, 2'-ジ (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2-ビイミダゾール、ジ (5-シクロペンタンジエニル) ジ [2, 6-シフルオロ-3- (1H-pyr-1-yl) フェニル] チタニウム、[η -5, 2, 4- (シクロペンタンジエニル) - (1, 2, 3, 4, 5, 6, η) - (メチルエチル) -ベンゼン] アイロン (I) ヘキサフルオロフォスフェート、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 2-ジエトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-フェニル-1, 2-ジプロパンジオン-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム、3, 6-ジ (2-メチル-2-モルフォリノプロパノニル) -9-ブチルカルバゾール、1-ヒドロキシ- α -クロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1- [4- (メチルチオ) フェニル] -2-モンフォリノー-1-プロパノ、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) -ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1- [4- (2-ヒドロキシエトキン) フェニル] -2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、ジアシルフォスフィンオキサイド、9, 10-フェナンスレンキノ、 α -アノキシムエステル、カンファーキノ、シベンゾスベロン、2-エチルアンスラキノ、4', 4''-エチルイソブタロフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ (1-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらは単独でも、2種以上混合して用いてもよい。

【0030】また、感光性シリコーンラター系樹脂組成

物としては、上記感光性シリコーンラター系樹脂組成物に、さらに光増感剤または光開始助剤を添加したものが用いられる。上記光増感剤または光開始助剤を0.01~10重量%添加すれば感度が向上するため好ましい。光増感剤または光開始助剤の添加量が0.01重量%未満の場合は十分な感度が得られず、10重量%を超えると耐熱性や保存安定性に劣るので好ましくない。

【0031】上記光増感剤は、芳香族炭化水素化合物、芳香族ニトロ化合物、芳香族ケトン化合物、芳香族アミノ化合物、フェノール性化合物、キノン化合物、アントロン化合物、クマリン誘導体などである。例えばナフタレン、アントラセンフェナントレン、クリセン、ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、1, 3, 5-トリニトロベンゼン、p-ニトロジフェニル、ニトロアニリン、ジニトロアニリン、ピクラミド、2-クロロ-4-ニトロアニリン、フェノール、p-ニトロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4, 6-トリニトロフェノール、ベンズアルデヒド、9-アントラアルデヒド、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ジベンザルアセトン、ベンジル、p, p'-ジアミノベンゾフェノン、p, p'-ジメチルアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、ベンゾキノ、1, 2-ナフトキノ、1, 4-ナフトキノ、アントラキノ、1, 2-ベンゾアントラキノ、アントロン、1, 9-ベンゾアントラキノ、6-フェニル-1, 9-ベンゾアントラキノ、3-フェニル-1, 9-ベンゾアントラキノ、2-ケト-3-アザ-1, 9-ベンゾアントラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンゾアントラキノ、2-ニトロフルオレン、2, 7-ジニトロフルオレン、2, 5-ジニトロフルオレン、1, 8-フタロイルナフタレン、2-クロロ-1, 8-フタロイルナフタレン、4-クロロ-1, 8-フタロイルナフタレン、5-ニトロアセナフテン、5, 6-ジニトロアセナフテン、5-ベンゾイルアセナフテン、1-ニトロピレン、n-アセチル-4-ニトロ-1-アミノナフタレン、n-フェニルチオアクリド、トリフェニルピリリウムパークロレイト、4-メトキシフェニル-2, 6-ジフェニルピリリウムパークロレイト、4-ブトキシフェニル-2, 6-ジフェニルピリリウムパークロレイト、4-ベンチロキシフェニル-2, 6-ジフェニルピリリウムパークロレイト、2, 4, 6-トリメトキシフェニル-2, 6-ジフェニルピリリウムパークロレイト、4-メトキシフェニル-2, 6-ジフェニルチオピリリウムパークロレイト、4-ブトキシフェニル-2, 6-ジフェニルチオピリリウムパークロレイト、4-アミロキシフェニル-2, 6-ジフェニルチオピリリウムパークロレイト、2, 4, 6-トリメトキシフェニル-2, 6-ジフェニルピリリウムパークロレイト、3-ケトクマリン、アリルクマリン、アリロイルクマリン、アルコキシカルボニルクマリン、ジ

アルキルケトジクマリンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、単独でも2種以上混合して用いてもよい。

【0032】上記光開始助剤は、脂肪族アミンや芳香族アミンなどである。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、 n -ブチルアミン、 n -メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチルメタノールクリエート、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノフェノン、4'-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4'-ジメチルアミノ安息香酸(n -ブトキシ)エチル、4'-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、単独でも2種以上混合して用いてもよい。

【0033】また、感光性シリコンラダー系樹脂組成物としては、上記感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、さらに重合禁止剤を添加したものが用いられる。上記重合禁止剤は貯蔵安定性や寿命の延長を行うために添加するものであり、10ppm~5重量%加えるのが好ましい。10ppm未満の場合は効果が得られず、5重量%を超えると感度の低下が起こるので好ましくない。

【0034】上記重合禁止剤としては、ハイドロキノン、メトキノン、 p -ベンゾキノン、フェノチアジン、モノ- t -ブチルハイドロキノン、カテコール、 p - t -ブチルカテコール、ベンゾキノン、2,5-ジ- t -ブチルハイドロキノン、アンスラキノン、2,6-ジ- t -ブチルヒドロキシルエンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、単独でも2種以上混合して用いてもよい。

【0035】また、感光性シリコンラダー系樹脂組成物としては、上記感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、さらにシランカップリング剤を添加したものが用いられる。上記シランカップリング剤は下地基板との接着性を向上させるものであり、10ppm~10重量%を加えるのが好ましい。10ppm未満の場合は効果が得られず、10重量%を超えると樹脂粘度の低下が起こるので好ましくない。

【0036】上記シランカップリング剤としては分子中に2個以上異なった反応基(メトキシ基、エトキシ基、シラノール基、ビニル基、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基など)を持つ有機ケイ素単量体であり、ビニルトリクロシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -((メタクリロキシプロピル)トリメトキシ)シラン、 γ -((メタクリロキシプロピル)トリエトキシ)シラン、 γ -((メタクリロキシプロピル)メチルジメトキシ)シラン、 γ -((メタクリロキシプロピル)エチルジメトキシ)シラン、 γ -((アクリロキシプロピル)トリメトキシ)シラン、 γ -((アクリロキシプロピル)メチルジメトキシ)シラン、 β -(3,4'-エポ

キシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 n - β -((アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシ)シラン、 n - β -((アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシ)シラン、 n - β -((アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシ)シラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 n -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、単独でも2種以上混合して用いてもよい。

【0037】さらに、感光性シリコンラダー系樹脂組成物としては、上記感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、さらに光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーを添加したものが用いられる。上記光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーは、光硬化性を促進し、感度、精度を向上させるために添加するものであり、シリコンラダー系樹脂に対して10ppm~100重量%を加えるのが好ましい。10ppm未満の場合は効果が得られず、100重量%を超えるとシリコンラダー系樹脂本来の耐熱特性が低下するので好ましくない。

【0038】上記光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーとしては、ビニル基を有する反応性モノマーまたはオリゴマー、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する単官能または多官能モノマーまたはオリゴマーがあり、具体的には以下に示すものがある。即ち、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルカプロラクタム、ブチルアクリレート、長鎖脂肪族アクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ブタンジオールモノアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、ECH変性ブチルアクリレート、 t -ブチルアミノエチルメタクリレート、カプロラクトンアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、脂環式変性ネオペンチルグリコールアクリレート、2,3-ジプロモプロピルアクリレート、2,3-ジプロモプロピルメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメトキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルメトキシエチルメタクリレート、 N , N -ジエチルアミノエチルアクリレート、 N , N -ジエチルアミノエチルメタクリレート、 N , N -ジメチルアミノエチルアクリレート、 N , N -ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-エトキシエ

チルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、グリンジルアクリレート、グリンジルメタクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルアクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、イソボニルアクリレート、イソボニルメタクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシ化シクロデカトリエンアクリレート、モルホリンアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、オクタフロロペンチルメタクリレート、フェノキシヒドロキシプロピルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート、EO変性オクトキシ化リン酸アクリレート、EO変性オクトキシ化リン酸メタクリレート、フェニルメタクリレート、EO変性リン酸アクリレート、EO変性リン酸メタクリレート、EO変性プトキシ化リン酸アクリレート、EO変性プトキシ化リン酸メタクリレート、EO変性フェノキシ化リン酸アクリレート、EO変性フェノキシ化リン酸メタクリレート、EO変性フタル酸アクリレート、EO変性フタル酸メタクリレート、EO変性フタル酸アクリレート、EO、PO変性フタル酸メタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート、ステアリルメタクリレート、EO変性コハク酸アクリレート、EO変性コハク酸メタクリレート、スルホン酸ソータエトキシアクリレート、スルホン酸ソータエトキシメタクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、トリプロロエチルアクリレート、トリプロロエチルメタク

リレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-デシルアクリレート、ジシクロペンテニロキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、1, 2-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチルアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、アクリル化イソシアヌレート、ジ（アクリロキシネオペンチルグリコール）アンヒドレート、エトキシ化ジフェノールSジアクリレート、ジフェノールAシメタクリレート、エトキシ化ジフェノールAシメタクリレート、エトキシ化ジフェノールFシアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ECH変性ジエチレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ECH変性エチレングリコールジアクリレート、グリセロールアクリレート、メタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート、ECH変性1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、長鎖脂肪族ジアクリレート、長鎖脂肪族ジメタクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、EO変性リン酸ジアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、EO変性リン酸ジメタクリレート、ECH変性フタル酸ジアクリレート、ECH変性プロピレングリコールジアクリレート、テトラプロモジフェノールAシアクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリグリセロールジアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ECH変性トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジメチルアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレ

シグリコールジアクリレート、エトキシ化シフェノールAジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアメレートトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化グリセリルトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタアクリレートエステル、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ジヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ジフェノールAジメタクリレート、ジシメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0039】即ち、本発明の感光性シリコンラダー系樹脂組成物としては、上記一般式(1)で表されるシリコンラダー系樹脂に

(a) 感光性架橋剤または光重合開始剤を加えた樹脂組成物 a

(b) 樹脂組成物 a に光増感剤または光開始助剤を加えた樹脂組成物 b

(c) 樹脂組成物 a または樹脂組成物 b に重合禁止剤を加えた樹脂組成物 c

(d) 樹脂組成物 a ~ c にシランカップリング剤を加えた樹脂組成物 d

(e) 樹脂組成物 a ~ d に光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーを加えた樹脂組成物 e が用いられる。上記樹脂組成物から得られる膜は、残留応力が小さく、平滑性が良好であり、しかも純度が高いので、例えば固体素子のパッシベーション層、応力緩衝膜または層間絶縁層などとして用いるのが好ましい。

【0040】本発明のパターン転写方法は、まず基板上に上記一般式(1)で表されるシリコンラダー系樹脂に感光性架橋剤もしくは光重合開始剤、または必要に応じて光増感剤、光開始助剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、光重合性モノマーもしくは光重合性オリゴマーを加えた感光性シリコンラダー系樹脂組成物(上記

樹脂組成物 a ~ e) を塗布し樹脂組成物膜を形成する。次に、ホットプレートやオープンなどを用いて乾燥させて溶剤を除去して乾燥させた未硬化の樹脂組成物膜として後、所定のパターンを有するフォトマスクを通して紫外線などの光または放射線に露光し、上記樹脂組成物膜の未露光部を有機溶剤を用いてエッチングを行い現像することによりパターンを形成する。

【0041】上記樹脂組成物は、まずシリコンラダー系樹脂を有機溶剤と混合した後に、感光性架橋剤もしくは光重合開始剤等の感光剤、光増感剤、光開始助剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマー等の添加剤を添加することにより得られる。

【0042】上記有機溶剤は上記シリコンラダー系樹脂と上記添加剤が溶解する溶媒であればよく、特にケトン系、エーテル系、エステル系、ハロゲン化炭化水素系、ベンゼン系、アルコキシベンゼン系、環状ケトン系が好ましく、例えばトルエン、キシレン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、ベンゼン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、酢酸 n -ブチル、酢酸 n -ブチル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルセルソルブ、 n -メチルピロリトン、 n 、 n' -ジメチルホルムアミドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】上記樹脂組成物を上記有機溶剤に溶解したものは、スピナーを用いる回転塗布などによりシリコンウエハなどの基板上に塗布するのが好ましい。乾燥はホットプレートやオープンなどを用いて空気中または嫌気下で行い、その条件は用いる溶剤や上記添加剤の種類によって異なるが、上記添加剤の分解温度より5℃以上低い温度が好ましい。乾燥が添加剤の分解温度より5℃低い温度より高かった場合、上記樹脂組成物膜の熱硬化が進行し現像時間が長くなったり、現像後に残膜が生じる。なお、上記樹脂組成物膜の厚さは使用目的によって異なるが、通常2000~100 μ mとする。

【0044】また、上記塗布の前処理として、上記シランカップリング剤を10ppmを超える濃度で溶剤に溶解させた溶液を基板上に回転塗布し、ホットプレート上で乾燥し溶媒除去する工程を施してもよい。これにより基板と感光性シリコンラダー系樹脂組成物膜との接着性を向上させることが可能であり、感光性シリコンラダー系樹脂組成物と基板との接着性に難がある場合に用いる手段である。上記溶剤はシランカップリング剤が溶解する溶媒であればよく、水、アルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系、ハロゲン化炭化水素系、ベンゼン系、アルコキシベンゼン系、環状ケトン系が好ましく、例えば水、メタノール、キシレン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、メチルイソブチルケトン、アセトン、酢酸 n -ブチル、酢酸 n -ブチル、テトラヒ

ドロフラン、ジエチルエーテル、イソプロピルアルコール、エチルセルソルブ、*n*-メチルピロリドン、*n*、*n*'-ジメチルホルムアミドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。シランカップリング剤の濃度が10ppm未満の場合は、接着性向上の効果が得られない。なお、感光性シリコンラダー系樹脂組成物に添加した場合は、上記前処理を行わなくても十分な接着性を有する。

【0045】上記露光に用いる紫外線などの光または放射線は上記添加剤の種類によって異なるが、カットフィルターで例えば300nm以下の波長をカットした光または放射線を用いることは上記添加剤の分解が防止されるため好ましい。光の照射量は照射する光の波長によっても異なるが、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であるのが好ましく、250～500nmの波長の光では $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であるのが好ましい。 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ より低い照射量では、上記樹脂組成物膜の硬化が十分進行しておらず、現像後の膜減りが大きくなったり、パターンのはやけが生じたりする。

【0046】また、光照射は一般に空気中で行うが、窒素やアルゴンなどの不活性ガスの嫌気中または気流下で光照射を行えば、現像後の残膜率および感度や解像度を向上させることができる。

【0047】また、上記パターン転写方法において、露光後上記樹脂組成物膜を加熱することにより、現像時にエッチング液に浸漬した時に、樹脂組成物膜内の残留応力が大きくなり、樹脂組成物膜が下地基板から剥離することを抑制することができる。ただし、加熱温度は室温を越え、上記添加剤の分解温度より5℃以上低い温度で行わなければならない。加熱温度が室温以下では効果がなく上記樹脂組成物膜が下地基板から剥離し、加熱温度が添加剤の分解温度より5℃低い温度より高かった場合、未露光部の硬化が進行し、現像後に所要のパターンが得られなくなる。上記加熱処理としては、ホットプレートまたはオーブンをを用いて上記樹脂組成物が硬化しない温度範囲で加熱する。上記加熱処理は、感光性架橋剤などの添加剤があれば、行わなくてよい場合もある。なお、上記露光後の加熱は、本発明者らが樹脂組成物膜をエッチング液に浸漬する前に樹脂組成物膜内に発生する応力を解放する方法または樹脂組成物膜と下地基板間を活性化させ、樹脂組成物膜の密着性を向上する方法によって、上記樹脂組成物膜の剥離を抑制できると考えたことに基づき見出したものである。

【0048】現像は上記露光直後または露光後上記加熱処理を施して後に行う。上記現像は、一般にエッチング→リンス→乾燥の工程を各々1回ずつ連続に行うが、感光性シリコンラダー系樹脂が例えば膜厚が1μmを越えるような厚膜である場合は、エッチングとリンスを数回交互に繰り返した後に乾燥を行えば、解像度が向上する場合がある。エッチングとリンスを数回交互に繰

り返す場合、エッチング時間とリンス時間の和が10～500秒になるようにし、その繰り返し回数は2～5回が好ましい。エッチングに用いるエッチング液としては、上記樹脂組成物膜の未露光部分のみを溶解する溶剤であることが必要とされ、上記溶剤としては、ケトン系、エーテル系、エステル系、ハロゲン化炭化水素系、ベンゼン系、アルコキシベンゼン系、環状ケトン系などが用いられる。

【0049】本発明者らはこれらの溶剤を検討した結果、上記樹脂組成物膜の未露光部を溶解し、露光部を溶解しない溶剤として、ベンゼン、トルエン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、キシレン、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシベンゼン、*n*-メチルピロリトン、*n*、*n*'-ジメチルホルムアミド、*n*、*n*'-ジメチルアセトアミド、クロロメチレンなどの有機系の溶剤を見出した。エッチングの際は、これらの溶剤を単独もしくは他の溶媒と混合して用いる。上記エッチング液のエッチングレートは、感光性シリコンラダー系樹脂組成物のエッチング時間を10～500秒にするために0.5～40μm/分の範囲の適当な速度であるのが好ましく、貧溶媒を混合することにより容易に調整できる。

【0050】リンスに用いるリンス液としては、この樹脂組成物膜の露光部分を溶解しない溶媒であることが必要とされる。リンス溶媒としては、純水、アルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系、ハロゲン化炭化水素系、ベンゼン系、アルコキシベンゼン系、環状ケトン系などである。本発明者はリンス溶媒を検討した結果、キシレン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、イソプロパノール、ブタノール、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキサンなどを見出した。リンスの際は、これらの溶剤を単独もしくは他の溶媒と混合して用いる。

【0051】なお、現像は上記樹脂組成物膜を上記エッチング液およびリンス液に浸漬、噴霧または噴射することにより行う。

【0052】また、現像後感光性シリコンラダー系樹脂組成物膜の乾燥は、上記樹脂組成物膜に直接窒素を5～180秒間噴射して行う。

【0053】上記現像後にパターンが転写された感光性シリコンラダー系樹脂組成物膜を完全に硬化するためにオーブンをを用いて、空気中または嫌気下、250℃以上の範囲内の加熱温度で5分以上、特に280～400℃で30分以上加熱するポストバークを行うのが一般的である。加熱温度が250℃より低い場合や加熱時間が5分より短い場合は、十分な硬化が得られない。

【0054】即ち、上記感光性シリコンラダー系樹脂組成物膜にパターンを転写するパターン転写方法は、シリコンラダー系樹脂に添加する添加剤によって異なり以下の工程(A)～(D)が施される。なお、露光時は

空气中または嫌気下（または気流下）で行うものとし、塗布→プリベーク→（ストレージ）→露光→（ストレージ）→現像→ホストベーク

(A) 感光性シリコンラダー系樹脂組成物の塗布→（ストレージ）→プリベーク→（ストレージ）→露光→（ストレージ）→現像→ホストベーク

(B) 感光性シリコンラダー系樹脂組成物の塗布→（ストレージ）→プリベーク→（ストレージ）→露光→（ストレージ）→ベーク→（ストレージ）→現像→ホストベーク

(C) シランカップリング剤を含む溶液の塗布→ベーク→感光性シリコンラダー系樹脂組成物の塗布→（ストレージ）→プリベーク→（ストレージ）→露光→（ストレージ）→現像→ホストベーク

(D) シランカップリング剤を含む溶液の塗布→ベーク→感光性シリコンラダー系樹脂の塗布→（ストレージ）→プリベーク→（ストレージ）→露光→（ストレージ）→ベーク→（ストレージ）→現像→ホストベーク

【0055】上記パターンニングされた感光性シリコンラダー系樹脂組成物膜は、半導体装置に用いられるが、その他、高耐熱性、高絶縁性、低応力性、低誘電率性または高接着性などの特性を必要とされる樹脂膜が必要となるデバイスにも適用が可能である。

【0056】本発明の半導体装置は、半導体基板上に感光性シリコンラダー系樹脂組成物を上記パターンニング転写方法によりパターンニングした樹脂組成物膜を設けたもので、上記樹脂組成物膜は絶縁膜であり、層間膜、応力緩衝膜、パッシベーション膜および表面保護膜として使用される。

【0057】

【実施例】

実施例1. 上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 が全てビニル基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 がメチル基であり、重量平均分子量が10万のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに3重量%の2-メチル-1-[(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モンフロリノ-1-プロパノン、1重量%のγ-アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、粘度を4000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウェハ上にスピナーを用いて毎分2000回転の速度で塗布し、膜厚20μmの樹脂組成物膜を得た。これを、130℃で3分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを通して、紫外線（超高压水銀灯ランプ）を500mJ/cm²照射し、150℃で2分間ホットプレート上で熱処理した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンとの容積比が1/2の混合液をエッチング液として25℃で60秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間浸漬し現像を行ったところ、

ろ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、50μmφの寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が52μmφであった。また、パターン形状を走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0058】実施例2. 上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 が全てアリル基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 が水素原子であり、重量平均分子量が1万のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに10重量%の1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、3重量%の3-ケトクマリン、1重量%のトリエタノールアミン、0.5重量%のγ-アミノプロピルトリエトキシシランを添加し、粘度を1000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウェハ上にスピナーを用いて毎分2500回転の速度で塗布し、膜厚1μmの樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において130℃で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、紫外線（超高压水銀灯ランプ）を200mJ/cm²照射し、窒素雰囲気中において120℃で1分間ホットプレート上で熱処理した。ついでスピニング現像器を用いて、キシレンをエッチング液として25℃で30秒間噴霧した後、イソプロパノールをリンス液として25℃で30秒間噴射し現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、10μmφの寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が10.5μmφであった。また、パターン形状を走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0059】実施例3. 上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 の95%がフェニル基、5%がビニル基で、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 が水素原子であり、重量平均分子量が15万のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに3重量%の2,6-ジ(4'-アジドベンザル)エチルシクロヘキサノン、1重量%のモノ-tert-ブチルハイドロキノン、3重量%のN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、粘度を3000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウェハ上にスピナーを用いて毎分2500回転の速度で塗布し、膜厚8μmの樹脂組成物膜を得た。これを、130℃で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、窒素気流下で紫外線（超高压水銀灯ランプ）を300nm以下の光をカットするガラスフィルターを通して500mJ/cm²照射した。さらに、120℃で1分間ホットプレート上で熱処理した後、スピニング現像器を用いて、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1/3である混合液をエッチング液として25℃で60秒間噴射した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間噴射し現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、20μmφの寸法

のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が $21\mu\text{m}\phi$ であった。また、パターンを走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0060】実施例4、上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 の50%がフェニル基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 がトリメチルシリル基で、50%が γ -メタクリロキシプロピル基であり、重量平均分子量が5万のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに3重量%の2, 6-ジ(4'-アジドベンザルスルフォニックアシッド)メチルシクロヘキサノン添加し、粘度を2500cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分3000回転の速度で塗布し、膜厚 $5\mu\text{m}$ の樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において 130°C で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを通して、窒素気流下で紫外線(超高压水銀ランプ)を $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1:3である混合液をエッチング液として 25°C で20秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として 25°C で20秒間浸漬し現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、 $20\mu\text{m}\phi$ の寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が $21\mu\text{m}\phi$ であった。また、パターンを走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0061】実施例5、上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 の70%がメチル基、30%がビニル基で、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 が水素原子であり、重量平均分子量が10万のシリコンラダー系樹脂に酢酸 n -ブチルを加え、さらに5重量%の2-メチル-1-[[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノ-1-プロパノンと、1重量%の2, 4-ジメチルチオキサノン添加し、粘度を2000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2000回転の速度で塗布し、膜厚 $2.5\mu\text{m}$ の樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において 150°C で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、紫外線(超高压水銀ランプ)を $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射し、窒素雰囲気中において 150°C で2分間ホットプレート上で熱処理した。ついで、スピン現像器を用いて、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1:4である混合液をエッチング液として 25°C で15秒間噴射した後、キシレンをリンス液として 25°C で15秒間噴射し現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、 $10\mu\text{m}\phi$ の寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が $10.5\mu\text{m}\phi$ であった。また、パターンを走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0062】実施例6、1重量%の γ -アミノプロピル

トリメトキシシランを含むイソプロピルアルコール溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分1000回転の速度で回転塗布し、 100°C で1分間ホットプレート上で乾燥させ表面処理した。上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 の95%がメチル基、5%がアリル基で、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 がエチル基あり、重量平均分子量が5000のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに5重量%の4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジ[[n, n'-ジ(2-エトキシエチル)スルフォニアミド]を添加し、粘度を1500cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液を表面処理したシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2000回転の速度で塗布し、膜厚 $1.6\mu\text{m}$ の樹脂組成物膜を得た。これを、 130°C で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、窒素気流下で紫外線(超高压水銀ランプ)を 300nm 以下の光をカットするガラスフィルターを通して $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1:2である混合液をエッチング液として 25°C で60秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として 25°C で30秒間浸漬し現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、 $20\mu\text{m}\phi$ の寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が $21\mu\text{m}\phi$ であった。また、パターンを走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0063】実施例7、上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 の90%がフェニル基、10%がアクリロキシプロピル基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 が水素原子であり、重量平均分子量が7万のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに5重量%の4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジ[[n, n'-ジ(2-エトキシエチル)スルフォニアミド]と1重量%のミヒラーケトン、0.75重量%の n -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、粘度を2500cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2000回転の速度で塗布し、膜厚 $2.0\mu\text{m}$ の樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において 130°C で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを通して、窒素気流下で紫外線(超高压水銀ランプ)を $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1:2である混合液をエッチング液として 25°C で60秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として 25°C で30秒間浸漬し現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、 $20\mu\text{m}\phi$ の寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が $21\mu\text{m}\phi$ であった。また、パターンを走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0064】実施例8. 3重量%の γ -アミノプロピルトリメトキシシランを含むメトキシベンゼン溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分1000回転の速度で回転塗布し、100℃で1分間ホットプレート上で乾燥させ表面処理した。上記一般式

(1)中の R_1 、 R_2 が全てビニル基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 が水素原子であり、重量平均分子量が10万のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに10重量%の1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトンと10重量%の2, 4-ジメチルチオキサントン、0.5重量%のヒドロキノンを、粘度を4000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液を表面処理したシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2000回転の速度で塗布し、膜厚80 μ mの樹脂組成物膜を得た。これを、150℃で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを通して紫外線(超高压水銀灯ランプ)を1000mJ/cm²照射し、窒素雰囲気中において150℃で2分間ホットプレート上で熱処理した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1/2である混合液をエッチング液として25℃で120秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として25℃で60秒間浸漬し現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、100 μ m ϕ の寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が103 μ m ϕ であった。また、パターンの形状を走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0065】実施例9. 上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 の95%がエチル基、5%がブチル基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 がビニル基であり、重量平均分子量が15万のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに20重量%の2, 6-ジ(4-アジドベンザル)メチルシクロヘキサノンを添加し、粘度を3000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2500回転の速度で塗布し、膜厚8 μ mの樹脂組成物膜を得た。これを、110℃で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、空气中で紫外線(超高压水銀灯ランプ)を300nm以下の光をカットするガラスフィルターを通し500mJ/cm²を照射した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1/2である混合液をエッチング液として25℃で20秒間の浸漬、およびキシレンをリンス液として25℃で20秒間の浸漬を交互に3回繰り返して現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、20 μ m ϕ の寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が21 μ m ϕ であった。また、パターンの形状を走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0066】実施例10. 2重量%の γ -アミノプロピ

ルトリメトキシシランを含む水溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分1000回転の速度で回転塗布し、100℃で1分間ホットプレート上で乾燥させ表面処理した。上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 が全てビニル基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 が水素原子であり、重量平均分子量が40万のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに7重量%の2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノー-1-プロパノン、3重量%の2, 4-ジメチルチオキサントン、2重量%のトリエタノールアミンを添加し、粘度を4500cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液を表面処理したシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2000回転の速度で塗布し、膜厚50 μ mの樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において125℃で3分間ホットプレート上で乾燥させて、フォトマスクを密着し、紫外線(超高压水銀灯ランプ)を500mJ/cm²を照射し、150℃で2分間ホットプレート上で熱処理した。ついでスピコン現像器を用いて、メトキシベンゼンとキシレンとの容積比が1/2である混合液をエッチング液として25℃で30秒間の浸漬、およびキシレンをリンス液として25℃で30秒間の浸漬を交互に4回繰り返して現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー系樹脂組成物膜を得た。なお、100 μ m ϕ の寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が103 μ m ϕ であった。また、パターンの形状を走査型電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0067】実施例11. 上記一般式(1)中の R_1 、 R_2 の60%がエチル基、40%がアクリロキプロピル基、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 が水素原子であり、重量平均分子量が20万のシリコンラダー樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに12重量%の2, 4-ジエチルチオキサントン、5重量%の1, 4-ブタンジオールジアクリレート、15重量%のp-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、0.75重量%の γ -アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、粘度を2500cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2000回転の速度で塗布し、膜厚30 μ mの樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において100℃で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを通して、窒素気流下で紫外線(超高压水銀灯ランプ)を1000mJ/cm²照射した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1/3である混合液をエッチング液として25℃で60秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間浸漬し現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー樹脂膜を得た。なお、10 μ m ϕ の寸法のマスクで遮蔽して形成した樹脂組成物膜の開口寸法が42 μ m ϕ であった。また、パターンの形状を走査型

10

20

30

40

50

電子顕微鏡で観察した結果、良好であった。

【0068】実施例12. 回路の形成された半導体基板上に、上記実施例1～11で用いた感光性シリコンラダー系樹脂組成物を用いてパッシベーション膜を形成し、さらに透明モールド樹脂で被覆して半導体装置を作製し、動作を確認した。上記実施例1～11の感光性シリコンラダー系樹脂組成物は紫外線を透過するので、紫外線消去型半導体記録装置として使用され、しかも信頼性が向上した。

【0069】実施例13. 半導体基板に設けられた素子間を相互に接続するアルミ配線間を絶縁するために、上記実施例1～11で用いた感光性シリコンラダー系樹脂組成物を用いて層間絶縁膜を形成し、さらに上記実施例1～11で用いた感光性シリコンラダー系樹脂組成物を用いて応力緩衝膜を設け、樹脂でモールドして半導体装置を作製した。上記半導体装置の動作を確認することができ、しかも信頼性が向上した。

【0070】実施例14. 素子の形成された半導体基板上に、上記実施例1～11で用いた感光性シリコンラダー系樹脂組成物を用いてバッファコート膜またはα線遮蔽膜を形成し、これらを封止材で封止して半導体装置を作製した。上記半導体装置の動作を確認することができ、しかも信頼性が向上した。なお、上記半導体装置は光照射により記憶を消去できるので、光消去型半導体記憶装置として使用される。

【0071】比較例1. 上記一般式(1)中のR₁、R₂が全てビニル基、R₃、R₄、R₅、R₆がメチル基であり、重量平均分子量が10万のシリコンラダー樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに10重量%の1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルエタンと3重量%の2,4-ジメチルチオキサノンンを添加し、粘度を3000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2500回転の速度で塗布し、膜厚7μmの樹脂組成物膜を得た。これを、150℃で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、紫外線(超高圧水銀灯ランプ)を9mJ/cm²を照射し、150℃で2分間ホットプレート上で熱処理した。ついで、スピン現像器を用いて、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1:2である混合液をエッチング液として25℃で60秒間噴射した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間噴射し現像を行い、現像後の膜厚、パターンのはやけや基板との密着性を評価した。その結果、露光量が少ないために十分な上記樹脂膜の効果が進行しておらず、現像後の膜厚は約1μmと膜減りが大きく、またパターンのはやけや樹脂膜の剥離が認められた。

【0072】比較例2. 3重量%のγ-アミノプロピルトリメトキシランを含む水溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分1000回転の速度で回転塗布

し、100℃で1分間ホットプレート上で乾燥させ表面処理した。上記一般式(1)中のR₁、R₂の95%がフェニル基、5%がアリル基、R₃、R₄、R₅、R₆が水素原子であり、重量平均分子量が30万のシリコンラダー樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに25重量%の2,6-ジ(4'-シアジドベンザル)メチルシクロヘキサノンを添加し、粘度を4000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液を表面処理したシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2500回転の速度で塗布し、膜厚15μmの樹脂組成物膜を得た。これを、140℃で1分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、窒素気流下で紫外線(超高圧水銀灯ランプ)を300nm以下の光をカットするガラスフィルターを通して200mJ/cm²を照射した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1:2である混合液をエッチング液として25℃で60秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間浸漬し現像を行い、現像後の膜厚、パターンのはやけや基板との密着性を評価した。その結果、感光剤の添加濃度が高いために、露光した光が上記樹脂膜の上中層で吸収され最下層まで透過せず、樹脂膜の剥離が生じた。

【0073】比較例3. 上記一般式(1)中のR₁、R₂の75%がフェニル基、25%がブテニル基、R₃、R₄、R₅、R₆が水素原子であり、重量平均分子量が20万のシリコンラダー樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに5重量%の4,4'-シアジドスチルベン-2,2'-ジ[N,N'-ジ(2-エトキシエチル)スルフォアミド、0.75重量%のN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシランを含むを添加し、粘度を3000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分3000回転の速度で塗布し、膜厚6μmの樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において160℃で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、窒素気流下で紫外線(超高圧水銀灯ランプ)を300nm以下の光をカットするガラスフィルターを通して200mJ/cm²を照射した。ついで、スピン現像器を用いて、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1:2である混合液をエッチング液として25℃で60秒間噴射した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間噴射し現像を行い、現像後の膜厚、パターンのはやけや基板との密着性を評価した。その結果がブリーク温度が高いために感光性架橋剤が分解し、上記樹脂膜の熱硬化が生じ、所要のパターンを得ることが出来なかった。

【0074】比較例4. 上記一般式(1)中のR₁、R₂の70%がエチル基、30%がビニル基、R₃、R₄、R₅、R₆がトリメチルシリル基であり、重量平均分子量が10万のシリコンラダー樹脂に酢酸n-ブチルを加

え、さらに5重量%の2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンアオリノ-1-プロパノンと、1重量%の2, 4-ジメチルチオキサンソン、1重量%のγ-アミノプロピルトリエトキシシランをを添加し、粘度を2000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2000回転の速度で塗布し、膜厚2.5μmの樹脂組成物膜を得た。これを、室温で30分間放置し、フォトマスクを密着し、紫外線(超高压水銀灯ランプ)を300mJ/cm²照射した。ついで、キシレンをエッチング液として25℃で20秒間浸漬した後、イソプロパノールをリンス液として25℃で20秒間浸漬し現像を行い、現像後の膜厚、パターンのぼやけや基板との密着性を評価した。その結果、ブリークが十分でないため、ワニス溶剤が全く除去されておらず、樹脂膜が現像時に下地基板から剥離した。

【0075】比較例5. 上記一般式(1)中のR₁、R₂の65%がメチル基、35%がアクリロキシプロピル基、R₃、R₄、R₅、R₆が水素原子であり、重量平均分子量が5万のシリコンラダー樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに5重量%の1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトンと3重量%の2, 4-ジメチルチオキサンソンを添加し、粘度を2500cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2500回転の速度で塗布し、膜厚3μmの樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において150℃で2分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを通して、紫外線(超高压水銀灯ランプ)を300mJ/cm²照射した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1/3である混合液をエッチング液として25℃で30秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間浸漬し現像を行い、現像後の膜厚、パターン

のぼやけや基板との密着性を評価した。その結果、感光剤として架橋剤を用いず、露光後に熱処理工程がないことが原因で現像後の膜厚減少が大きく、さらにパターンのぼやけが認められた。

【0076】比較例6. 1重量%のγ-アミノプロピルトリメトキシシランを含む水溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分1000回転の速度で回転塗布し、100℃で1分間ホットプレート上で乾燥させ表面処理した。上記一般式(1)中のR₁、R₂の95%がフェニル基、5%がメタクリロキシプロピル基、R₃、R₄、R₅、R₆が水素原子であり、重量平均分子量が17万のシリコンラダー樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに3重量%の2, 6-ジ(4'-アゾトベンザル)メチルシクロヘキサノンを添加し、粘度を2500cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液を表面処理したシリコンウエハ

上にスピナーを用いて毎分2500回転の速度で塗布し、膜厚4μmの樹脂組成物膜を得た。これを、140℃で105秒間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、空气中で紫外線(超高压水銀灯ランプ)を300nm以下の光をカットするガラスフィルターを通して700mJ/cm²を照射した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1/2である混合液をエッチング液として25℃で30秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間浸漬し現像を行い、現像後の膜厚、パターン

のぼやけや基板との密着性を評価した。その結果、ジアジド系の感光剤を用いて、空气中で露光した場合、光照射時に生じる感光剤の活性種が空气中の酸素により失活され、パターンのぼやけが生じた。

【0077】比較例7. 上記一般式(1)中のR₁、R₂が全てビニル基、R₃、R₄、R₅、R₆がメチル基であり、重量平均分子量が10万のシリコンラダー樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに10重量%の1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトンと15重量%の2, 4-ジメチルチオキサンソンを添加し、粘度を2500cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2500回転の速度で塗布し、膜厚3.5μmの樹脂組成物膜を得た。これを、150℃で3分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを密着し、紫外線(超高压水銀灯ランプ)を100mJ/cm²を照射し、窒素雰囲気中において130℃で2分間ホットプレート上で熱処理した。ついで、スピン現像器を用いて、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1/2である混合液をエッチング液として25℃で30秒間噴射した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間噴射し現像を行い、膜質を評価した。その結果、光増感剤の添加量が過剰すぎて、樹脂膜の耐熱性が減少した。

【0078】比較例8. 上記一般式(1)中のR₁、R₂が全てアリル基、R₃、R₄、R₅、R₆がビニル基であり、重量平均分子量が5万のシリコンラダー樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに5重量%の1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、5重量%のγ-アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、粘度を2500cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウエハ上にスピナーを用いて毎分2500回転の速度で塗布し、膜厚3μmの樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において150℃で90秒間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを通して、紫外線(超高压水銀灯ランプ)を300mJ/cm²照射し、200℃で2分間ホットプレート上で熱処理した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1/3である混合液をエッチング液として25℃で30秒間浸漬した後、キシレンをリンス

液として25℃で30秒間浸漬し現像を行い、現像後の膜厚、パターンのはやけや基板との密着性を評価した。その結果、露光後の熱処理温度が高いために残存の感光性架橋剤が分解し、上記樹脂膜の熱硬化が生じ、所要のパターンを得ることが出来なかった。

【0079】比較例9. 上記一般式(1)中のR₁、R₂の40%がフェニル基、60%がメタクリロキシプロピル基、R₃、R₄、R₅、R₆が水素原子であり、重量平均分子量が10万のシリコンラダー系樹脂にメトキシベンゼンを加え、さらに6重量%の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル、150重量%のトリメチロールプロパントリアクリレート、0.5重量%のN-フェニル-N'-アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、粘度を2000cpsに調整した感光性シリコンラダー系樹脂組成物の溶液を得た。上記溶液をシリコンウェハ上にスピナーを用いて毎分2000回転の速度で塗布し、膜厚5μmの樹脂組成物膜を得た。これを、窒素雰囲気中において110℃で3分間ホットプレート上で乾燥させ、フォトマスクを通して、窒素気流下で紫外線(超高压水銀灯ランプ)を2000mJ/cm²照射した。ついで、メトキシベンゼンとキシレンの容積比が1/2である混合液をエッチング液として25℃で90秒間浸漬した後、キシレンをリンス液として25℃で30秒間浸漬し現像を行ったところ、所定のパターンが転写されたシリコンラダー樹脂膜を得た。しかし、得られた樹脂組成物膜は、光重合性モノマーの添加量が高いためにそれ自身の光重合が進行し、シリコンラダー樹脂特有の耐熱性が得られなかった。

【0080】

【発明の効果】本発明の第1の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記一般式(1)で表されるシリコンラダー系樹脂並びに感光性架橋剤もしくは光重合開始剤を含有したものであることにより、直接光で微細加工可能であるという効果がある。

【0081】本発明の第2の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第1の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、シリコンラダー系樹脂の不飽和結合を有する官能基が、アルケニル基、アルキルアクリロイル基、アルキルメタクリロイル基またはスチリル基のものであることにより、感度特性も向上させるという効果がある。

【0082】本発明の第3の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第1または第2の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、感光性架橋剤もしくは光重合開始剤をシリコンラダー系樹脂に対し0.01~20重量%含有したものであることにより、感度がよく、耐熱性や保存安定性にもすぐれるという効果がある。

【0083】本発明の第4の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第1ないし第3のいずれかの

感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、光増感剤または光開始助剤を含有したものであることにより、感度もよいという効果がある。

【0084】本発明の第5の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第1ないし第4のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、光増感剤または光開始助剤をシリコンラダー系樹脂に対し0.01~10重量%含有したものであることにより、感度がよく、耐熱性や保存安定性にもすぐれるという効果がある。

【0085】本発明の第6の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第1ないし第5のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、重合禁止剤を含有したものであることにより、貯蔵安定性にもすぐれるという効果がある。

【0086】本発明の第7の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第6の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、重合禁止剤をシリコンラダー系樹脂に対し10ppm~5重量%含有したものであることにより、感度もよいという効果がある。

【0087】本発明の第8の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第1ないし第7のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、シランカップリング剤を含有したものであることにより、下地基板との接着性を向上させるという効果がある。

【0088】本発明の第9の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第8の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、シランカップリング剤をシリコンラダー系樹脂に対し10ppm~10重量%含有したものであることにより、樹脂組成物の粘度低下が防止されるという効果がある。

【0089】本発明の第10の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第1ないし第9のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物に、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーを含有したものであることにより、感度および精度が向上するという効果がある。

【0090】本発明の第11の感光性シリコンラダー系樹脂組成物によれば、上記第10の感光性シリコンラダー系樹脂組成物において、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーをシリコンラダー系樹脂に対し10ppm~100重量%含有したことにより、耐熱特性の低下が防止されるという効果がある。

【0091】本発明の第1のパターン転写方法は、基板に、上記第1ないし第11のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物を含有した樹脂組成物膜を形成する工程、感光性架橋剤、光重合開始剤、光増感剤、光開始助剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの分解温度より5℃以上低温で加熱乾燥する工程、フォトマスクを用いて露

光する工程および上記樹脂組成物膜を現像する工程を施すことにより、容易に低コストに安定したパターンが得られるという効果がある。

【0092】本発明の第2のパターン転写方法は、上記第1のパターン転写方法において、シランカップリング処理された基板を用いることにより、基板との接着性が向上するという効果がある。

【0093】本発明の第3のパターン転写方法は、上記第1または第2のパターン転写方法において、露光を不活性雰囲気中で行うことにより、現像後の残膜率および感度や解像度を向上させるという効果がある。

【0094】本発明の第4のパターン転写方法は、上記第1ないし第3のいずれかのパターン転写方法において、露光後、感光性架橋剤、光重合開始剤、光増感剤、光開始助剤、重合禁止剤、シランカップリング剤、光重合性モノマーまたは光重合性オリゴマーの分解温度より*

* 5℃以上低温で加熱する工程を施すことにより、基板との剥離を防止できるという効果がある。

【0095】本発明の第5のパターン転写方法は、上記第1ないし第3のいずれかのパターン転写方法において、現像は樹脂組成物膜にエッチングおよびリンス交互に複数回施すことにより行うことにより、厚膜でも解像度が向上するという効果がある。

【0096】本発明の第1の半導体装置は、半導体基板に上記第1ないし第11のいずれかの感光性シリコンラダー系樹脂組成物からなる樹脂組成物膜を設けることにより、容易に信頼性の向上したものを得ることができるという効果がある。

【0097】本発明の第2の半導体装置は、上記第1の半導体装置の樹脂組成物膜が絶縁膜であり、応力緩衝膜、パッシベーション膜または表面保護膜として広い範囲に適用できるという効果がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

G 0 3 F 7/028

H 0 1 L 21/312

識別記号

F I

G 0 3 F 7/028

H 0 1 L 21/312

C